

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011545 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/06, 15/00, B60C 1/00  
町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 昌山 美克 (HATAYAMA, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009546
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 28 日 (28.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-222611 2002 年 7 月 31 日 (31.07.2002) JP
- (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 真崎 孝二 (SHIN-ZAKI, Koji) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING THE SAME IN TREAD

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びこれをトレッドに用いた空気入りタイヤ

(57) Abstract: A rubber composition comprising as rubber components a specified styrene-butadiene copolymer (A) and a styrene-isoprene copolymer of specified hydrogenation ratio (B) wherein the amount of bound styrene of the copolymer (B) is larger than that of the copolymer (A) by a given amount is excellent in abrasion resistance and rupture characteristics and realizes enhanced wet skid resistance and dry grip properties.

(57) 要約: 特定のスチレン-ブタジエン共重合体 (A) と特定の水添率のスチレン-イソプレン共重合体 (B) とをゴム成分とし、かつ共重合体 (B) の結合スチレン量が共重合体 (A) の結合スチレン量より所定量多いゴム組成物は、耐摩耗性と破壊特性が良好で、ウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性が更に向上している。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/011545 A1

## 明 細 書

## ゴム組成物及びこれをトレッドに用いた空気入りタイヤ

技術分野

本発明は、高性能空気入りタイヤのトレッドに適したゴム組成物に関し、さらに詳しくは、耐摩耗性と破壊特性が良好で、グリップ特性を更に向上させた空気入りタイヤのトレッドゴムに適したゴム組成物に関する。

背景技術

最近、自動車の高速走行安定性に対する要求が一段と厳しくなっており、自動車のタイヤトレッド用ゴム材料に従来から要求されてきた耐摩耗性や破壊特性に加えて、ウェットスキッド抵抗性およびドライグリップ性に優れたゴムが強く望まれるようになってきた。しかし、これらの特性を同時に満足させるのは困難であり、特に、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性およびドライグリップ性は、それぞれ相反する関係にある。グリップ性はそのゴム組成物のヒステリシスロス特性に依存しており、従来、ゴム組成物のグリップ性を高めるために、芳香族系の軟化剤を多量に配合していたが、このことは、破壊特性の低下をもたらすという不都合があった。

この点を改良するために、特開昭63-101440号公報記載の発明では低分子量SBRを用いることが提案されているが、低分子量といえどもこれは架橋性を有する二重結合があるので、一部の低分子量成分がマトリックスのゴムと架橋を形成しマトリックスに取り込まれ、十分なヒステリシスロスを発生しないという問題があった。また、低分子量成分が架橋によりマトリックスに取り込まれないようにするため二重結合部を水素添加により飽和結合にした場合、マトリックスとの相溶性が著しく悪くなり、その結果破壊特性が低下したり、低分子量成

分がブリードしてくるという問題があった。

また、特公昭59-52664号、特開昭58-147442号、特開昭58-147443号、特開昭60-240746号、特開昭61-203145号、特開昭62-135506号、特開昭64-16845号などの公報記載の発明には、高分子量体と低分子量体とのブレンドにより加工性、低燃費性、破壊特性およびグリップ力の改良を狙ったゴム組成物が開示されているが、ウェットスキッド特性、ドライグリップ特性および耐摩耗性については、十分に満足できるものではない。

上記問題を解決する技術が特開2000-129037号に記載されており、該技術は、特定のスチレン-ブタジエン共重合体(A')と特定の水添率のスチレン-ブタジエン共重合体(B')とをゴム成分とし、かつ共重合体(B')の結合スチレン量が共重合体(A')の結合スチレン量より所定量多い構成とするゴム組成物をタイヤトレッド用ゴム材料として用いるものである。しかしながら、現在、更にグリップ性を向上させたタイヤが求められており、特開2000-129037号に記載されたゴム組成物をトレッドに用いたタイヤでも、グリップ性が不十分である。

#### 発明の開示

本発明の目的は、自動車の高速走行時のグリップ性を更に向上させるために、耐摩耗性及び破壊特性が良好であることに加え、ウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性を更に向上させることが可能な新規ゴム組成物、並びにこれをトレッドゴムに使用した空気入りタイヤを提供することにある。

本発明者は、特定のミクロ構造を有する水添スチレン-イソプレン共重合体が、従来の水添スチレン-ブタジエン共重合体に比べ粘着性が高く、水添スチレン-ブタジエン共重合体に代えて水添スチレン-イソプレン共重合体を用いることで、耐摩耗性、破壊特性、ウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性を更に向上

させ得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量が10～50質量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%である、リチウム系重合開始剤で重合されたスチレンーブタジエン共重合体（A）100質量部に対して、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量が25～70質量%、イソプレン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレンーイソプレン共重合体（B）が10～200質量部の割合で配合され、かつ共重合体（A）の結合スチレン量と共重合体（B）の結合スチレン量とが以下の式：

$$\text{共重合体（B）の前記結合スチレン量} > \text{共重合体（A）の前記結合スチレン量} + 10 \quad (\text{質量}\%)$$

を満たす関係にあるゴム成分を含んでなることを特徴とする。

本発明の好適例においては、上記共重合体（A）のポリスチレン換算重量平均分子量が $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ である。

本発明の他の好適例においては、上記共重合体（A）の結合スチレン量が20～40質量%である。

また、本発明の他の好適例においては、上記共重合体（A）のブタジエン部のビニル結合量が30～60%である。

また、本発明の他の好適例においては、上記共重合体（B）のイソプレン部の二重結合のうち80%以上が水素添加されている。

また、本発明の他の好適例においては、上記共重合体（A）の結合スチレン量と共重合体（B）の結合スチレン量とが以下の式：

$$\text{共重合体（B）の前記結合スチレン量} \geq \text{共重合体（A）の前記結合スチレン量} + 15 \quad (\text{質量}\%)$$

を満たす関係にある。

また、本発明の他の好適例においては、上記共重合体（A） 100質量部に対して、上記共重合体（B）が20～100質量部の割合で配合される。

また、本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をトレッドゴムに使用したことを特徴とする。

#### 発明を実施するための最良の態様

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、ポリスチレン換算重量平均分子量、結合スチレン量及びブタジエン部のビニル結合量が特定の範囲にあるスチレンーブタジエン共重合体（A）と、ポリスチレン換算重量平均分子量、結合スチレン量及びイソプレン部の二重結合の水添率が特定の範囲にあるスチレンーイソプレン共重合体（B）とをゴム成分とし、かつ共重合体（B）の結合スチレン量が共重合体（A）の結合スチレン量より所定量多い。本発明では、前述した上記特開平2000-129037号のゴム組成物を構成するスチレンーブタジエン共重合体（B'）に代えて、スチレンーイソプレン共重合体（B）を用い、該スチレンーイソプレン共重合体（B）が従来のスチレンーブタジエン共重合体（B'）に比べて粘着性が高いため、自動車タイヤの耐摩耗性、破壊特性、ウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性が更に向上する。

本発明では、共重合体（A）のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC：gel permeation chromatography）により得られたポリスチレン換算重量平均分子量を $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ と規定するが、これは、 $4.0 \times 10^5$ 未満では破壊特性が低下し、 $3.0 \times 10^6$ を越えると重合溶液の粘度が高くなり生産性が低くなるからである。同様の観点から、好ましくは、 $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ である。

また、共重合体（A）の結合スチレン量を10～50質量％と規定するが、これは、10質量％未満では破壊特性が低下し、ウェットスキッド抵抗性と他の特

性とを同時に満足することが困難であり、50質量%を超えると耐摩耗性が低下するからである。同様の観点から、好ましくは、20～40質量%である。また、共重合体（A）のブタジエン部のビニル結合量を20～70%と規定するが、これは、20%未満ではウェットスキッド抵抗性が不十分であり、70%を超えると耐摩耗特性が低下するからである。同様の観点から、好ましくは、30～60%である。共重合体（A）の結合スチレン量とブタジエン部のビニル結合量が上記好適範囲にある場合に、ウェットスキッド抵抗性と耐摩耗性のバランスにおいて優れている。

さらに、本発明では、共重合体（B）のGPCにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量を $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ と規定するが、これは、 $5.0 \times 10^3$ 未満では破壊特性、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が劣り、 $2.0 \times 10^5$ を超えるとウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が劣るからである。

また、共重合体（B）の結合スチレン量を25～70質量%と規定するが、これは、25質量%未満では、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が不十分であり、70質量%を越えると、樹脂状になるため組成物が固くなり、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が低下するからである。

また、共重合体（B）のイソプレン部の二重結合のうち60%以上が水素添加されていることを規定するが、これは、水添率が60%未満では共重合体（A）との共架橋が起こり、十分なグリップ性が得られないからである。水添率は高いほど共重合体（A）との共架橋性が下がるので、ヒステリシスロスが高くなり、優れたグリップ性を発揮する。この観点から、好ましい水添率の範囲は80%以上である。

また、本発明のゴム組成物は、共重合体（A）100質量部に対して、共重合体（B）を10～200質量部の割合で配合することを規定するが、これは、10質量部未満ではウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性の改良が不十分

であり、200質量部を超えるとムーニー粘度が低くなり過ぎて生産性が悪くなるからである。同様の観点から、好ましくは20～100質量部である。

さらに、本発明のゴム組成物は、共重合体(A)の結合スチレン量と共重合体(B)の結合スチレン量が以下の式：

$$\text{共重合体(B)の前記結合スチレン量} > \text{共重合体(A)の前記結合スチレン量} + 10 \quad (\text{質量}\%)$$

を満たす関係にあることを規定するが、これは、共重合体(A)と共重合体(B)との相溶性を得るためであり、結合スチレン含量の差が10質量%以下の場合、相溶性が得られず、共重合体(B)のゴム表面へのブリードが起こり、タイヤのトレッドゴムを構成した場合、ケースゴム等の他部材との十分な接着が得られず、また、破壊強力も得られないからである。しかるに、上記条件を満たす共重合体(B)を用いることにより、優れた強度とグリップ性を満足するゴム組成物を得ることができる。また、より完全な相溶性を得るために共重合体(A)と水添共重合体(B)の結合スチレン含量の差が15質量%以上であることが好ましい。

共重合体(A)は、ブタジエンとスチレンとを炭化水素溶媒中でエーテルまたは第三級アミンの存在下にリチウム系重合開始剤を用いて共重合させることにより得られる。

上記炭化水素溶媒としては、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素を用いることができる。これらの炭化水素は単独でも、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。これらの炭化水素の中では、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が好ましい。

上記重合開始剤としては、有機リチウム化合物が好ましく、その例としては、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム；フェニルリチウム、トリルリチウ

ムなどのアリルリチウム；ビニルリチウム、プロペニルリチウムなどのアルケニルリチウム；テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、デカメチレンジリチウムなどのアルキレンジリチウム；1, 3-ジリチオベンゼン、1, 4-ジリチオベンゼンなどのアリレンジリチウム；1, 3, 5-トリリチオシクロヘキサン、1, 2, 5-トリリチオナフタレン、1, 3, 5, 8-テトラリチオデカン、1, 2, 3, 5-テトラリチオ-4-ヘキシルアントラセン等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムおよびテトラメチレンジリチウムであり、特に好ましくは、*n*-ブチルリチウムである。

上記有機リチウム化合物の使用量は、反応操作における重合速度および生成される重合体の分子量によって決定されるが、通常、単量体100g当たりリチウム原子として0.02～5mg程度、好ましくは0.05～2mgである。

共重合体（A）を得るための重合反応は、バッチ重合方式、連続重合方式のいずれの方式によっても行うことができる。上記重合反応における重合温度は、0～130℃の範囲が好ましい。また、重合反応は、等温重合、昇温重合あるいは断熱重合のいずれの重合形式によっても行うことができる。さらに、重合を行う際には、反応容器内にゲルが生成するのを防止するために、1, 2-ブタジエンなどのアレン化合物を添加することもできる。

一方、水添スチレン-イソプレン共重合体（B）は、ブタジエンの代わりにイソプレンを用いる以外は上記共重合体（A）と同様の方法により合成したポリマーを通常の水添方法で水素化することにより得ることができる。すなわち、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸コバルト、1～3族の有機金属化合物からなる水素化触媒；カーボン、シリカ、けいそう土等に担持したニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム金属触媒；コバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム錯体等から選択される一種を触媒として1～100気圧の加圧水素下で水素化する。

WO 2004/011545

本発明においては、共重合体（A）の重合溶液に共重合体（B）の重合溶液を添加し、スチレンーブタジエン共重合体及びスチレンーイソプレン共重合体を含む重合反応溶液を得、この溶液から通常の溶液重合法で用いられる方法（例えば、溶液状態で安定剤などを添加した後、直接乾燥するか、スチームストリップングする方法）によって、ゴム分と溶剤とを分離して洗浄し、乾燥して、本発明のゴム組成物を得ることができる。

本発明のゴム組成物のゴム成分は、共重合体（A）と共重合体（B）のみでもよいし、さらに、他のジエン系ゴムたとえば天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンゴムなどとブレンドして用いてもよい。これらにカーボンブラックまたはシリカなどの補強剤や各種の配合剤を加えてロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどによって混練りした後、硫黄、加硫促進剤などを添加して加硫し、タイヤ用トレッドゴムとして用いることができる。本発明のゴム組成物に乳化重合スチレンーブタジエンゴムをブレンドした場合には、特に高速走行重視型タイヤとして好適であり、ポリブタジエンをブレンドした場合は特に低温特性重視型タイヤとして好適である。

以下に、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を制限するものではない。なお、以下の実施例における各種物性は、次の方法によって評価した。

#### <実施例>

（１）分子量（ $M_w$ ）および分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、ウォータース社製 24 型 GPC を用い、検知器として示差屈折計を用い、次の条件で測定する。

カラム：東洋ソーダ製カラム GMH-3、GMH-6、G6000H-6

移動相：テトラヒドロフラン

２）ポリスチレン換算重量平均分子量

ウォータース社製単分散スチレン重合体を用い、GPC による単分散スチレン重合体のピークの分子量と GPC のカウント数との関係を予め求めて検量線を作

成し、これを用いて、重合体のポリスチレン換算での分子量を求めた。

### (3) 加硫物性

- ① 破壊強度は、J I S K 6 3 0 1に従って測定した。
- ② ウェットスキッド抵抗性およびドライスキッド抵抗性は、スキッドテスターにより、濡れた路面上および乾いた路面を再現して評価した。
- ③ 耐摩耗性は、ランボーン式摩耗試験機により評価した。

#### 共重合体 (A-1) の合成：

十分に窒素置換した拌翼付きの5リットルオートクレーブに、シクロヘキサン 3000 g、テトラヒドロフラン(THF) 12 g、1,3-ブタジエン 200 g およびスチレン 100 gを導入し、オートクレーブ内の温度を21℃に調整した。次に、n-ブチルリチウム 0.10 gを加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認した。その後、老化防止剤として2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールを3.5 g加えた。分析値を表1に示す。

#### 共重合体 (A-2) ~ (A-6) の合成：

モノマーの仕込み比、触媒量等を変えた他は前記と同様にして合成した。分析値を表1に示す。

表 1

共重合体(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
結合スチレン量 (質量%)	33	8	33	20	33	41
ビニル結合量 (%)	40	40	40	60	80	35
重量平均分子量	$7.0 \times 10^5$	$7.0 \times 10^5$	$3.1 \times 10^5$	$1.05 \times 10^6$	$7.1 \times 10^5$	$6.5 \times 10^5$

#### 共重合体 (B-1) の合成：

十分に窒素置換した拌翼付きの5リットルオートクレーブに、シクロヘキサン 3000 g、テトラヒドロフラン(THF) 12 g、1,3-ブタジエン 150 g

およびスチレン 150 gを導入し、オートクレーブ内の温度を21℃に調整した。次に、n-ブチルリチウム 1.50 gを加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認したのちトリブチルシリルクロライド 4.68 gを加え重合を停止した後、予め別容器で調製したナフテン酸ニッケル：トリエチルアルミニウム：ブタジエン=1：3：3（モル比）の触媒液を共重合体中のブタジエン部 1000モルに対しニッケル 1モルとなるよう仕込んだ。その後、反応系内に水素圧力30 atmで水素を導入し、80℃で反応させた。水素添加率は四塩化炭素を溶媒として用い、15質量%の濃度で測定した100 MHzのプロトンNMRの不飽和結合部のスペクトルの減少から算出した。分析値を表2に示す。

#### 共重合体（B-2）の合成：

1,3-ブタジエンの代わりにイソプレンを用いる以外は上記共重合体B-1と同様にして合成した。分析値を表2に示す。

#### 共重合体（B-3）～（B-7）の合成：

モノマーの仕込み比、触媒量、水素圧力などを変えた他は前記共重合体B-2と同様にして合成した。分析値を表2に示す。

表2

共重合体(B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
共重合体の種類	SBR	SIR	SIR	SIR	SIR	SIR	SIR
結合スチレン量 (質量%)	50	50	48	50	22	50	45
重量平均分子量	$1.6 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$4.0 \times 10^3$	$1.5 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^5$
水添率(%)	85	85	55	70	83	65	90

SBR: スチレン-ブタジエンゴム  
SIR: スチレン-イソプレンゴム

表3に示す配合にてバンバリーミキサーで混合し、ゴム組成物を得、その加硫

物性を表 4 に示す。

表 3

	質量部
共重合体(A)	100
共重合体(B)	変量
カーボンブラック (ISAF)	100
アロマオイル	20
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤 *1	1
加硫促進剤 *2	0.4
加硫促進剤 *3	1
硫黄	1.5

\*1 N-1,3-ジメチル-4-チル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

\*2 1,3-ジフェニルカバジン

\*3 ジベンゾチアジールジサルファイト

表 4

	従来例	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	実施例3
共重合体(A) (質量部)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)
共重合体(B) (質量部)	B-1 (80)	B-2 (80)	B-3 (80)	B-4 (80)	B-5 (80)	B-6 (80)	B-7 (80)
破壊強度 (指数)	100	105	104	99	103	104	105
ウェットスキッド 抵抗性 (指数)	100	110	101	104	100	106	105
ドライグリップ性 (指数)	100	110	100	102	99	105	107
耐摩耗性 (指数)	100	105	103	100	104	104	104

(続き)

	比較例4	比較例5	実施例4	比較例6	比較例7
共重合体(A) (質量部)	A-2 (100)	A-3 (100)	A-4 (100)	A-5 (100)	A-6 (100)
共重合体(B) (質量部)	B-2 (80)	B-2 (80)	B-2 (80)	B-2 (80)	B-2 (80)
破壊強度 (指数)	97	95	103	99	99
ウェットスキッド 抵抗性 (指数)	105	109	109	110	108
ドライグリップ性 (指数)	104	111	110	111	110
耐摩耗性 (指数)	99	94	102	98	96

(続き)

	比較例8	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
共重合体(A) (質量部)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)
共重合体(B) (質量部)	B-2 (5)	B-2 (20)	B-2 (50)	B-2 (100)	B-2 (130)
破壊強度 (指数)	105	106	106	105	104
ウェットスキッド 抵抗性 (指数)	95	101	106	111	113
ドライグリップ性 (指数)	97	102	108	112	112
耐摩耗性 (指数)	107	106	105	103	102

比較例1を100とし、数字が大きい程良好であることを示す。

表4に示す結果から明らかなように、各実施例の加硫物は、水添スチレンーブタジエン共重合体を用いた従来例の加硫物に比べて耐摩耗性、破壊特性、ウェットスキッド抵抗性、およびドライグリップ性が優れている。

また、各実施例の加硫物は、共重合体（A）における重量平均分子量、結合スチレン量及びビニル結合量、共重合体（B）における重量平均分子量、結合スチレン量及び水添率、並びに共重合体（B）の結合スチレン量と共重合体（A）の結合スチレン量との関係及び共重合体（A）と共重合体（B）との配合量の何れか1つ以上が本発明で規定する範囲外である比較例1～8の加硫物より、耐摩耗性、破壊特性、ウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性のバランスが優れている。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、特定のスチレンーブタジエン共重合体（A）と特定の水素添加された低分子量スチレンーイソプレン共重合体（B）とをゴム成分とし、かつ共重合体（B）の結合スチレン量を共重合体（A）の結合スチレン量より所定量多い構成とすることにより、耐摩耗性と破壊特性が良好で、しかもウェットスキッド抵抗性及びドライグリップ性を更に向上させることが可能なゴム組成物が得られる。該ゴム組成物は、タイヤトレッド用ゴムとして好適である。

## 請 求 の 範 囲

1. ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量が10～50質量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%である、リチウム系重合開始剤で重合されたスチレン-ブタジエン共重合体(A) 100質量部に対して、

ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量が25～70質量%、イソプレン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレン-イソプレン共重合体(B)が10～200質量部の割合で配合され、かつ共重合体(A)の結合スチレン量と共重合体(B)の結合スチレン量とが以下の式：

共重合体(B)の前記結合スチレン量 > 共重合体(A)の前記結合スチレン量 + 10 (質量%)

を満たす関係にあるゴム成分を含んでなることを特徴とするゴム組成物。

2. 前記共重合体(A)のポリスチレン換算重量平均分子量が $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

3. 前記共重合体(A)の結合スチレン量が20～40質量%であることを特徴とする請求項1又は2記載のゴム組成物。

4. 前記共重合体(A)のブタジエン部のビニル結合量が30～60%であることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載のゴム組成物。

5. 前記共重合体(B)のイソプレン部の二重結合のうち80%以上が水素添加されていることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載のゴム組成物。

6. 前記共重合体(A)の結合スチレン量と前記共重合体(B)の結合スチレン量とが以下の式：

共重合体(B)の前記結合スチレン量  $\geq$  共重合体(A)の前記結合スチレン量

+ 1 5 (質量%)

を満たす関係にあることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のうちいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

7. 前記共重合体 (A) 1 0 0 質量部に対して、前記共重合体 (B) が 2 0 ～ 1 0 0 質量部の割合で配合されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のうちいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

8. 請求項 1 ～ 7 のうちいずれか 1 項に記載のゴム組成物をトレッドゴムに使用したことを特徴とする空気入りタイヤ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09546

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/06, C08L15/00, B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/06, C08L15/00, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-129037 A (Bridgestone Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 11-116715 A (JSR Corp.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 1-215837 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 29 August, 1989 (29.08.89), Claims & DE 3835792 A1 & US 4946887 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 August, 2003 (15.08.03)

Date of mailing of the international search report  
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/06、C08L15/00、B60C1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/06、C08L15/00、B60C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-129037 A (株式会社ブリヂストン) 2 000.05.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-116715 A (ジェイエスアール株式会社) 1 999.04.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 1-215837 A (東洋ゴム工業株式会社) 198 9.08.29, 特許請求の範囲 & DE 3835792 A1 & US 4946887 A	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.08.03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**